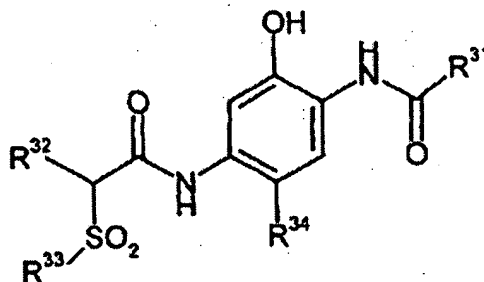
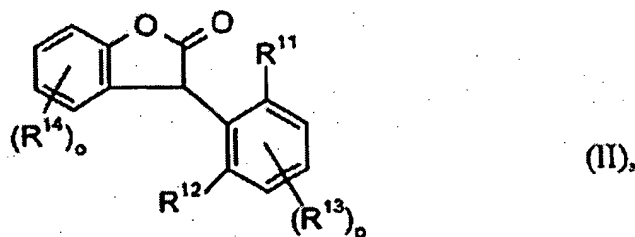
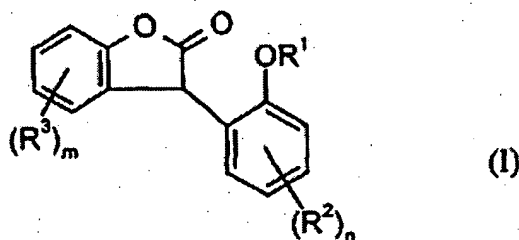


**Photographic silver halide material, useful as color negative, reversal or positive film, paper or dye diffusion transfer or silver dye bleach material, contains acylamino-sulfonylacylamino-phenol and phenylbenzofuranone**

**Patent number:** DE19947787  
**Publication date:** 2001-04-12  
**Inventor:** HAGEMANN JOERG (DE); ODENWAELDER HEINRICH (DE)  
**Applicant:** AGFA GEVAERT AG (DE)  
**Classification:**  
 - international: G03C7/30; G03C7/32  
 - european: G03C7/30C1C  
**Application number:** DE19991047787 19991005  
**Priority number(s):** DE19991047787 19991005

#### Abstract of DE19947787

In photographic silver halide material, with a base and light-sensitive silver halide emulsion layer(s) containing an 2-acylamino-5-(2-organylsulfonyl)-acylamino-phenol as cyan coupler, at least one layer contains a 3-phenylbenzofuran-2-one. In photographic silver halide material, with a base and light-sensitive silver halide emulsion layer(s) containing an 2-acylamino-5-(2-organylsulfonyl)-acylamino-phenol of formula (III) as cyan coupler, at least one layer contains a 3-phenylbenzofuran-2-one of formula (I) or (II). R<1> = hydrogen (H), alkyl or acyl; R<2>, R<3> = (cyclo)alkyl, alkenyl, (het)aryl, halogen, OR<4>, SR<5>, NR<6>R<7>, nitro (NO<sub>2</sub>), cyano (CN), SO<sub>2</sub>R<8>, COOR<9> or COR<10>; R<4>, R<5>, R<6> = alk(en)yl, cycloalkyl or (het)aryl; R<6>, R<7> = H, R<4>, COR<10>, COOR<9> or SO<sub>2</sub>R<8>; R<8>, R<10> = alk(en)yl, cycloalkyl, (het)aryl or NR<6>R<7>; R<11>, R<12> = (cyclo)alkyl, (het)aryl, halogen, SR<5>, NR<6>R<7>, NO<sub>2</sub>, CN, SO<sub>2</sub>R<8>, COOR<9>, COR<10> or H; R<13>, R<14> = OR<15> or R<11>; R<15> = H, alkyl or aryl; n, m, o = 0-4; p = 0-3; or 2 R<2>, R<3>, R<13>, R<14> groups = a condensed carbo- or heterocyclic ring; or R<1>, R<2> or R<3> and R<13> or R<14> = a group bound to a polymer chain; R<31> = alkyl or aryl; R<32> = H or alk(en)yl; R<33> = alk(en)yl or (het)aryl; and R<34> = H, aryloxy, alkoxy, alkylthio, (het) arylthio or halogen.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide





①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 47 787 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**G 03 C 7/30**  
G 03 C 7/32

⑳ Aktenzeichen: 199 47 787.6  
㉔ Anmeldetag: 5. 10. 1999  
㉓ Offenlegungstag: 12. 4. 2001

DE 199 47 787 A 1

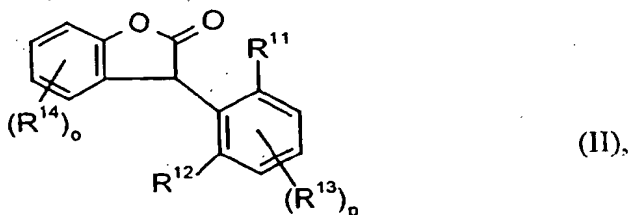
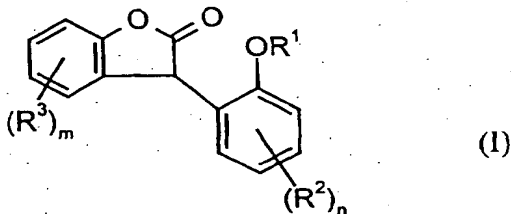
㉑ Anmelder:  
Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE

㉒ Erfinder:  
Hagemann, Jörg, Dr., 51061 Köln, DE; Odenwälder,  
Heinrich, Dr., 51381 Leverkusen, DE

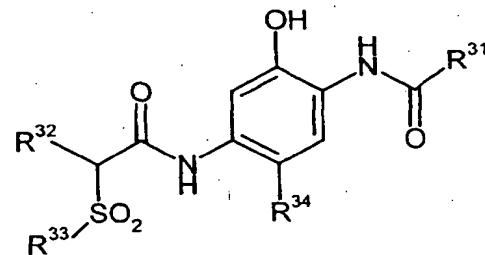
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial

⑤7 Ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und wenigstens einer darauf aufgetragenen lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen Blaugrünkupppler der Formel (III) und eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II) enthält:



worin  
R<sub>1</sub> bis R<sub>3</sub>, R<sub>11</sub> bis R<sub>14</sub>, m, n, o und p die in der Beschreibung genannte Bedeutung besitzen,



worin R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup> und R<sup>34</sup> die in der Beschreibung genannte Bedeutung besitzen, zeichnet sich durch eine verbesserte Farbwiedergabe und eine verbesserte Farbstabilität aus.

DE 199 47 787 A 1

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger, wenigstens einer darauf aufgetragenen lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen 2,5-Diacylaminophenol-Blaugrünkuppler mit einer Sulfonylgruppe enthält, das sich durch verbesserte Farbwiedergabe des blaugrünen Teilbildes und verbesserte Farbstabilität des daraus erhaltenen Farbbildes auszeichnet.

2,5-Diacylaminophenol-Blaugrünkuppler mit Sulfonylgruppen sind z. B. aus US 5 888 716, US 5 686 235, US 5 429 915, US 5 008 180, EP 242 013 und JP-N 59 111 645 bekannt.

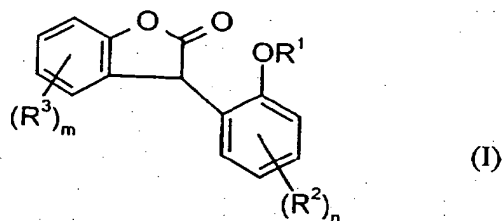
Es ist bekannt, dass die durch chromogene Entwicklung erzeugten Bildfarbstoffe farbfotografischer Materialien, die dem Licht ausgesetzt sind, an Dichte verlieren, sich unter dem Einfluß hoher Feuchte unerwünscht verändern und sich unter dem gleichzeitigen Einfluß von Licht, Feuchte und Temperatur leicht zersetzen.

Letzteres trifft insbesondere für die Blaugrünfarbstoffe aus den eingangs genannten Kupplern zu, die man aber wegen der größeren Dunkellagerbeständigkeit und den reineren Absorptionsspektren gegenüber phenolischen und naphtholischen Blaugrünkupplern bevorzugt.

Aufgabe der Erfindung war daher, Verbindungen zu finden, die die Lichtstabilität von Farbstoffen aus diesen Blaugrünkupplern verbessern.

Es wurde nun gefunden, dass dies überraschend mit Benzofuranonen bestimmter Strukturen gelingt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Material der eingangs genannten Art das in wenigstens einer Schicht eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II) und einen Blaugrünkuppler der Formel (III) enthält:



worin

R<sup>1</sup> Wasserstoff, Alkyl oder Acyl,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl, Halogen, OR<sup>4</sup>, SR<sup>5</sup>, NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, Nitro, Cyano, SO<sub>2</sub>R<sup>8</sup>, COOR<sup>9</sup>, COR<sup>10</sup> oder Hetaryl,

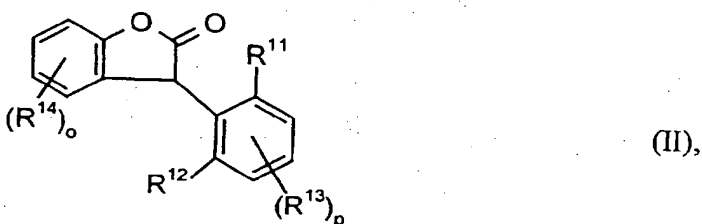
R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>9</sup> unabhängig voneinander Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl oder Hetaryl,

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> unabhängig voneinander H, R<sup>4</sup>, COR<sup>10</sup>, COOR<sup>9</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>8</sup>,

R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup> unabhängig voneinander Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl, Hetaryl oder NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>,

n, m 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten

wobei 2 Reste R<sup>2</sup> bzw. R<sup>3</sup> jeweils einen ankondensierten carbo- oder heterocyclischen Ring bedeuten können oder die Verbindung der Formel I über einen der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> an eine Polymerkette gebunden ist,



worin

R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> unabhängig voneinander Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, SR<sup>5</sup>, NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, Nitro, Cyano, SO<sub>2</sub>R<sup>8</sup>, COOR<sup>9</sup>, COR<sup>10</sup> Hetaryl oder Wasserstoff und

R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> unabhängig voneinander OR<sup>15</sup> bedeuten oder die Bedeutung von R<sup>11</sup> besitzen,

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> die oben angegebene Bedeutung besitzen,

R<sup>15</sup> Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

o 0, 1, 2, 3 oder 4 und

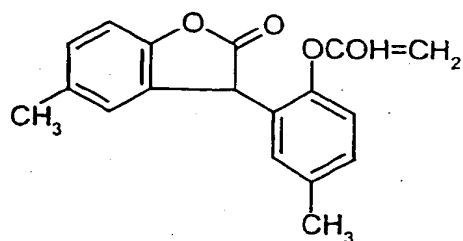
p 0, 1, 2 oder 3 bedeuten,

wobei zwei Reste R<sup>13</sup> bzw. R<sup>14</sup> jeweils einen ankondensierten carbo- oder heterocyclischen Ring bedeuten können oder die Verbindung der Formel II über einen Rest R<sup>13</sup> oder R<sup>14</sup> an eine Polymerkette gebunden ist.

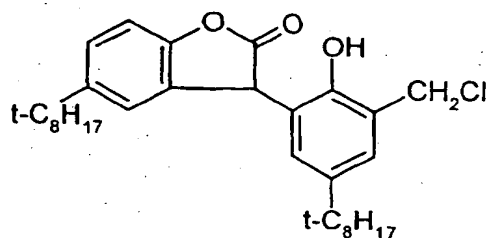
Acylreste R<sup>1</sup> können Reste einer aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Carhamin-, Kohlen-, Sulfon-, Sulfin- oder Phosphorsäure sein.

Bevorzugt befindet sich mindestens einer der Reste R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> in para-Stellung zum phenolischen Sauerstoff.

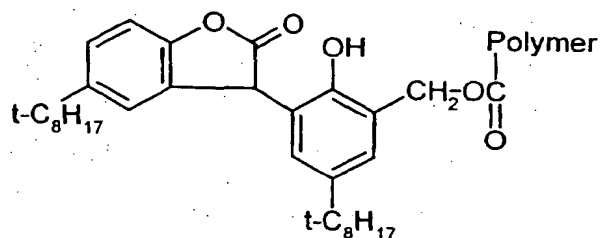
Der Einbau in eine Polymerkette kann über eine ungesättigte Gruppe erfolgen, beispielsweise eine Styrol-, Acrylsäure- oder Methacrylsäuregruppe. Ein geeignetes Monomer der Formel (I) ist beispielsweise



Weiterhin kann die Verbindung der Formel I an ein Polymer über eine polymeranaloge Reaktion erfolgen. Z. B. kann die folgende Verbindung



an ein Polymer gebunden werden:

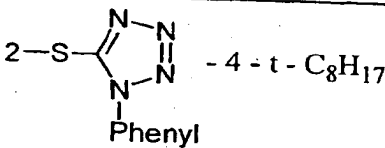


In einer bevorzugten Ausführungsform ist jedes  $R^2$  gleich einem  $R^3$  und  $n$  gleich  $m$ .

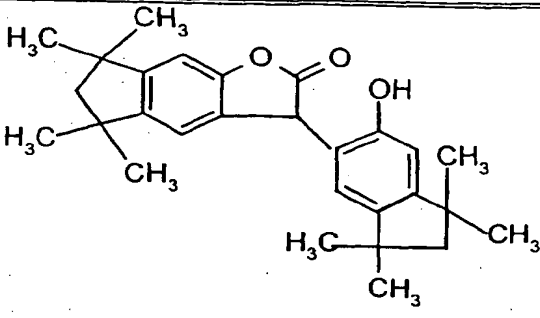
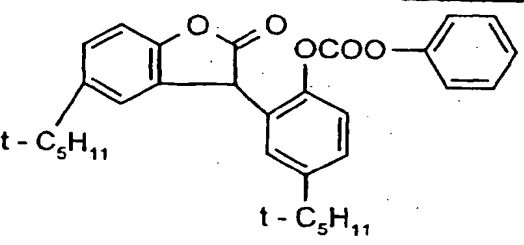
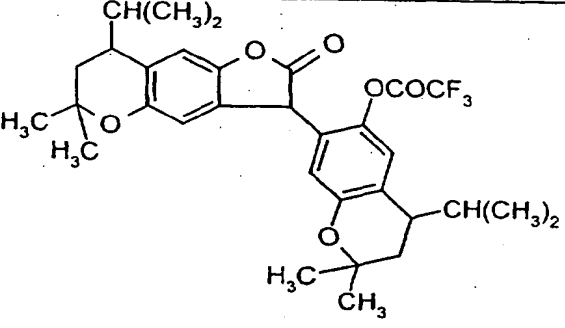
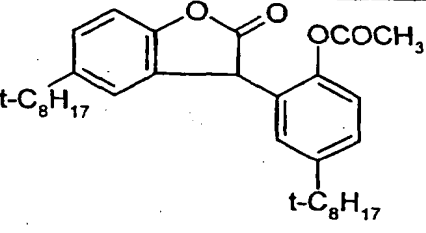
Bevorzugt bedeuten  $R^1$  Wasserstoff oder Acyl,  $R^2$  und  $R^3$  Alkyl, wobei die Summe der C-Atome in den Alkylresten  $R^2$  und  $R^3 \geq 8$  ist. Bevorzugte Acylreste sind die Reste aromatischer und aliphatischer Carbonsäuren.  $n$  und  $m$  sind vorzugsweise 1 oder 2.

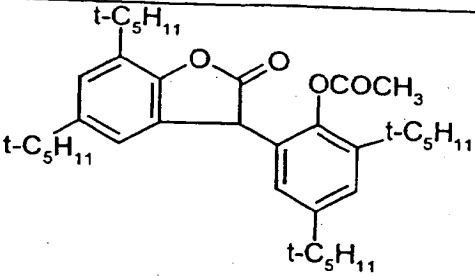
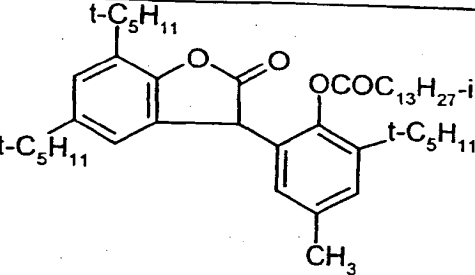
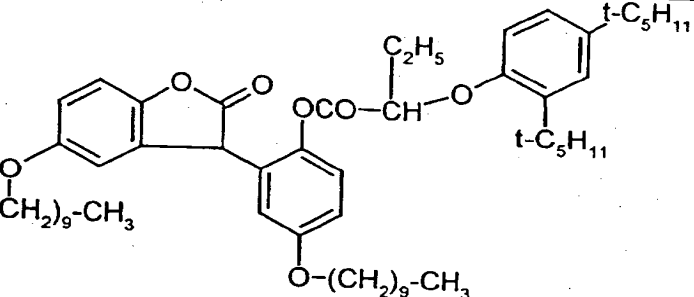
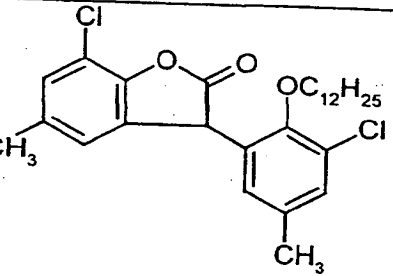
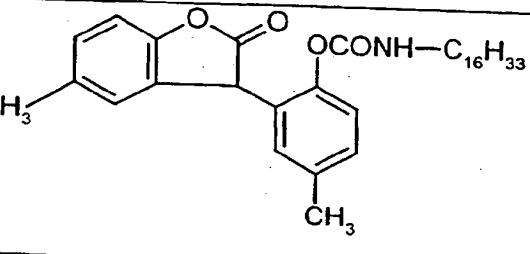
Bevorzugt bedeuten  $R^{11}$  und  $R^{12}$  Wasserstoff oder Alkyl und  $R^{13}$  und  $R^{14}$  Alkyl, wobei die Summe der C-Atome in den Alkylresten  $R^{13}$  und  $R^{14} \geq 8$  ist.

Beispiele für Verbindungen der Formel (I), in denen  $R^1$  Wasserstoff ist, sind:

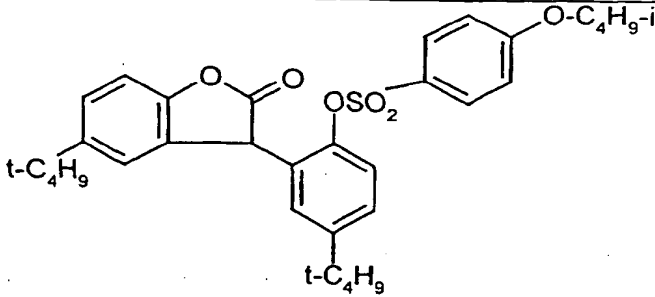
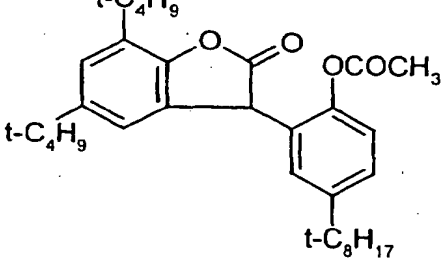
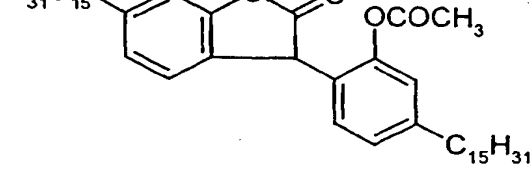
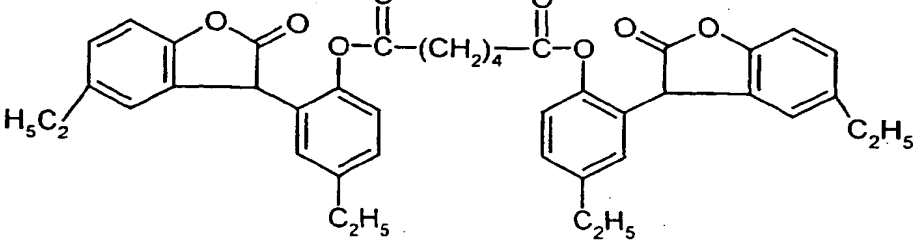
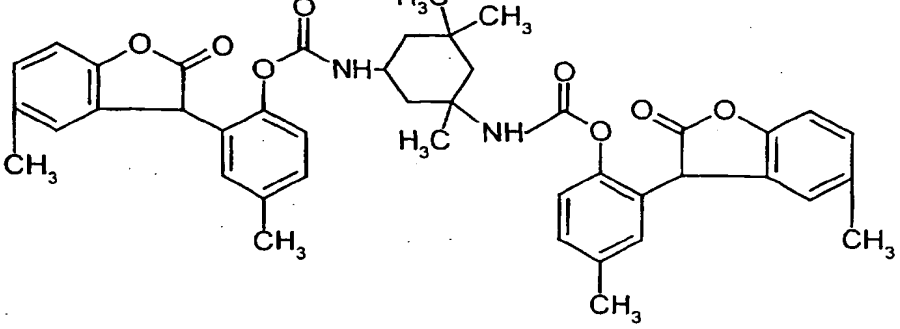
Nr.	$R^2 = R^3$
I-1	4-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
I-2	4-t-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
I-3	4-i-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
I-4	4-Cyclohexyl
I-5	2-CH <sub>3</sub> -4-CH <sub>3</sub>
I-6	2-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -4-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
I-7	2-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -4-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-8	2-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -4-OCH <sub>3</sub>
I-9	2-Cl-4-Cl
I-10	2-NHCO-i-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -4-O-COO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
I-11	2-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -4-N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
I-12	2-S(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub> -4-CH <sub>3</sub>
I-13	
I-14	4-CO <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
I-15	3-CH <sub>3</sub> -4-CH <sub>3</sub>

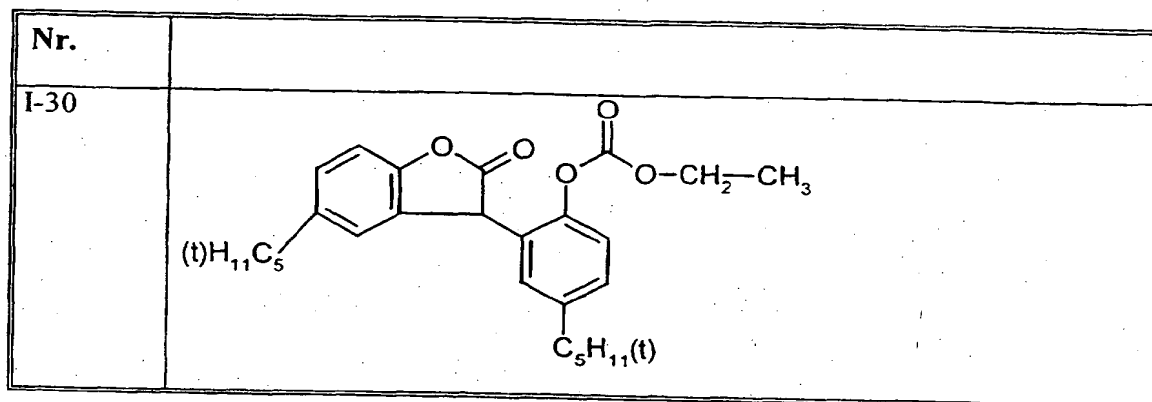
Die Position der Substituenten bezieht sich auf den Sauerstoff. Die Position 3 ist para-ständig zur 2. Ringverknüpfung. Weitere Beispiele sind:

Nr.	
I-16	
I-17	
I-18	
I-19	

Nr.	
I-20	
I-21	
I-22	
I-23	
I-24	



Nr.	
I-25	
I-26	
I-27	
I-28	
I-29	

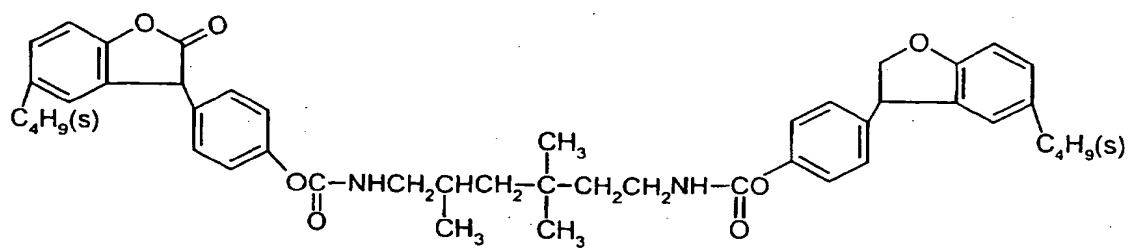


Beispiel für Verbindungen der Formel (II), in denen R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> Wasserstoffatome sind, sind:

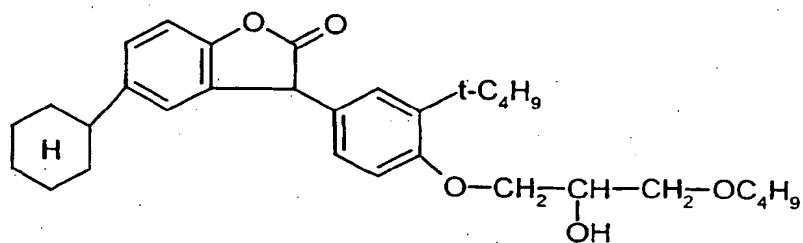
Nr.	R <sup>14</sup>	R <sup>13</sup>
II-1	2,4-Dimethyl	H
II-2	2,4 Di-tert.-butyl	H
II-3	4-t-Octyl	3,4-Dimethyl
II-4	2,4-Di-tert.-pentyl	3,5-Dimethyl-4-hydroxy
II-5	2-Methyl-4-(2-ethylhexyloxy)- carbonamido	4-Methyl
II-6	2,4-Dicyclopentyl	3,5-Dimethyl-4-acetoxy
II-7	2,4-Di-tert.-butyl	4-tert.-Butyl
II-8	4-iso-Dodecyl (Gemisch)	H
II-9	2-Methyl-4-tert.-octyl	4-Methoxy
II-10	2,4-Dimethyl	3,4-Di-isopropoxy
II-11	2,4-Diisononyl	H
II-12	4-Methyl	3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy
II-13	2-tert.-Butyl-4-methoxy	3,4-Dimethyl
II-14	3-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	4-Hydroxy
II-15	4-Methyl	4-isoC <sub>13</sub> H <sub>27</sub> -O (Gemisch)

Die Position der Substituenten R<sup>14</sup> bezieht sich auf den Sauerstoff, die Position der Substituenten R<sup>13</sup> auf die Verknüpfungsstelle des Phenylrestes.  
Weitere Beispiele sind

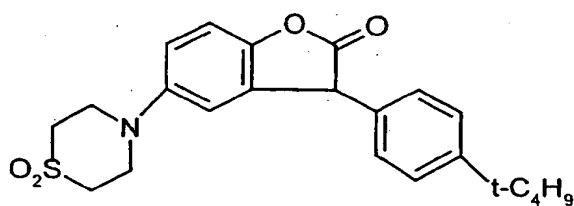
II-16



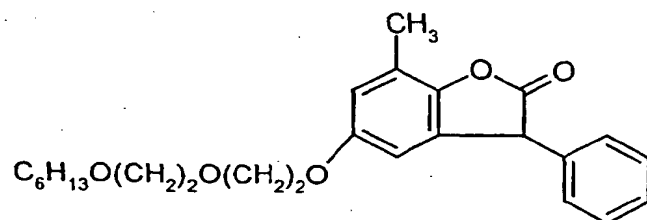
II-17



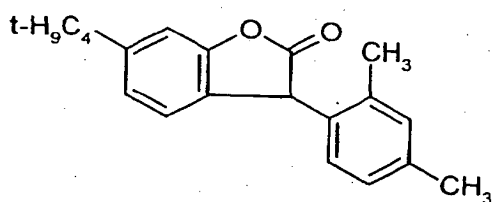
II-18



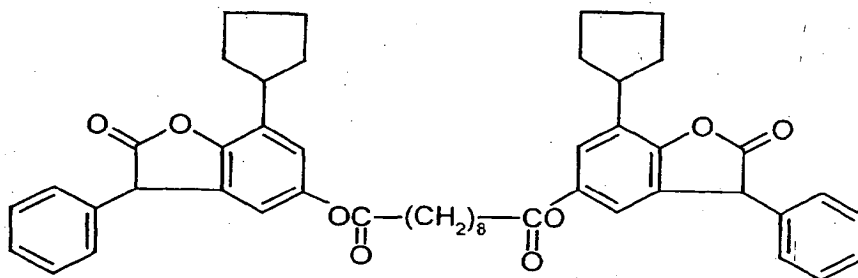
II-19



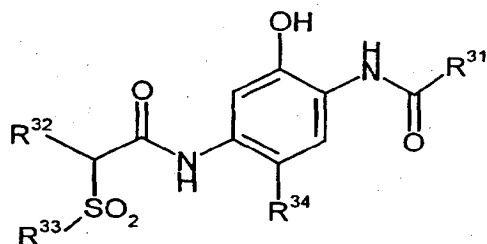
II-20



II-21



Der Einsatz von Benzofuranonen als EOP-Fänger ist aus EP 871 066 bekannt;



(III)

worin

$R^{31}$  Alkyl, Aryl.

$R^{32}$  Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl.

$R^{33}$  Alkyl, Alkenyl, Aryl, Hetaryl und

$R^{34}$  Wasserstoff, Aryloxy, Alkyloxy, Hetaryloxy, Alkylthio, Arylthio, Halogen, Hetarylthio bedeuten.

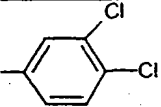
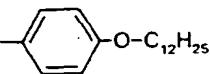
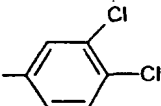
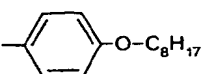
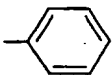
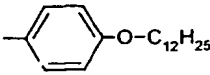
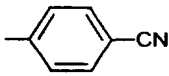
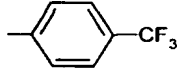
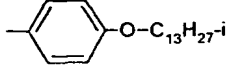
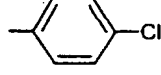
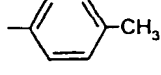
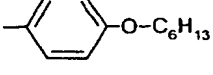
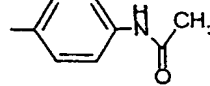
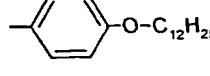
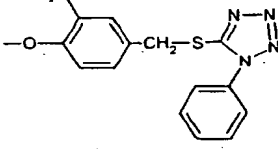
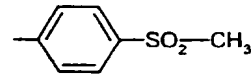
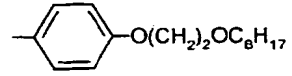
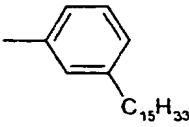
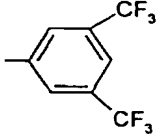
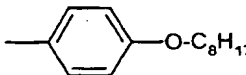
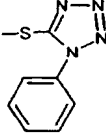
In einer bevorzugten Ausführungsform ist  $R^{31}$  Aryl.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind  $R^{31}$  und  $R^{33}$  Aryl.

Ein in den Formeln (I) bis (III) von einem Rest  $R^1$  dargestellter oder darin enthaltener Alkylrest oder Alkenylrest kann geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein und seinerseits substituiert sein. Ebenso kann ein durch  $R^1$  dargestellter oder darin enthaltener Aryl- oder Hetarylrest seinerseits substituiert sein. Beispiele für Substituenten sind: Alkyl, Alkenyl, Aryl, Hetaryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Arylthio, Alkenyloxy, Hydroxy, Chlor, Brom, Fluor, Acyl, Acylamino, Acyloxy, Cyano, Sulfo, Carboxy.

Ein durch  $R^1$  dargestellter oder darin enthaltener Acylrest kann von einer aliphatischen, olefinischen oder aromatischen Carbon-, Carbin-, Kohlen-, Sulfon-, Sulfenamido-, Sulfin-, Phosphor- oder Phosphonsäure abstammen.

Beispiele für erfindungsgemäße Kuppler der Formel (III) sind

Nr.	R <sup>31</sup>	R <sup>32</sup>	R <sup>33</sup>	R <sup>34</sup>	
III-1		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		-Cl	5
III-2		-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		-Cl	10
III-3		-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		-Cl	15
III-4		-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	-H	20
III-5		-CH <sub>3</sub>		-O-CH <sub>2</sub> -COO-CH <sub>3</sub>	25
III-6		-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>			30
III-7		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			35
III-8		-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -s		-Cl	40
III-9	-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	-Cl	45
III-10	-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	-CH <sub>3</sub>		-Cl	50
III-11		-H			55

Nr.	R <sup>31</sup>	R <sup>32</sup>	R <sup>33</sup>	R <sup>34</sup>
5 III-12		-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-Cl
10 III-13		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		-Cl
15 III-14	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>3</sub>		
20 III-15		-H		-F
25 III-16		-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-Cl
30 III-17		-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>		-Cl
35 III-18		-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>		-Cl
40 III-19		-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> -COOH
45 III-20		-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>		-Cl

Die Verbindungen der Formeln (I) und (II) werden bevorzugt in einer Menge von 10 bis 1000 mg/m<sup>2</sup>, insbesondere 20 bis 500 mg/m<sup>2</sup> der betreffenden Schicht eingesetzt.

Die Verbindungen der Formel (I) können auch als Salz (Phenolat) vorliegen; als Kationen eignen sich Metallkationen und Ammoniumionen, insbesondere Alkalimetallionen und Trialkyl- oder Tetraalkylammoniumionen.

Die Verbindungen der Formeln (I) und (II) werden insbesondere in wenigstens einer nicht lichtempfindlichen Schicht eingesetzt, vorzugsweise in einer Schicht, die der lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht mit dem eingangs erwähnten Blaugrünkuppler benachbart ist.

Die Blaugrünkuppler der Formel (III) werden bevorzugt in einer Menge von 10 bis 2000 mg, insbesondere 20 bis 1000 mg/m<sup>2</sup> eingesetzt. In derselben Schicht können auch andere Blaugrünkuppler z. B. vom Typ der 2-Acylaminophenole, Pyrroloazole, Pyrazoloazole oder 2,5-Diacylaminophenole eingesetzt werden.

Beispiele für farbfotografische Materialien sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier, farbeempfindliche Materialien für das Farbdiffusionstransfer-Verfahren oder das Silberfarbbleich-Verfahren.

Die fotografischen Materialien bestehen aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgebracht ist. Als Träger eignen sich insbesondere dünne Filme und Folien. Eine Übersicht über Trägermaterialien und auf deren Vorder- und Rückseite aufgetragene Hilfsschichten ist in Research Disclosure 37254, Teil 1 (1995), S. 285 und in Research Disclosure 38957, Teil XV (1996), S. 627 dargestellt.

Die farbfotografischen Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rot empfindliche, grün empfindliche und

blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

Je nach Art des fotografischen Materials können diese Schichten unterschiedlich angeordnet sein. Dies sei für die wichtigsten Produkte dargestellt:

Farbfotografische Filme wie Colornegativfilme und Colorumkehrfilme weisen in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger 2 oder 3 rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten, 2 oder 3 grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten und 2 oder 3 blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten auf. Die Schichten gleicher spektraler Empfindlichkeit unterscheiden sich in ihrer fotografischen Empfindlichkeit, wobei die weniger empfindlichen Teilschichten in der Regel näher zum Träger angeordnet sind als die höher empfindlichen Teilschichten.

Zwischen den grünempfindlichen und blauempfindlichen Schichten ist üblicherweise eine Gelbfilterschicht angebracht, die blaues Licht daran hindert, in die darunter liegenden Schichten zu gelangen.

Die Möglichkeiten der unterschiedlichen Schichtanordnungen und ihre Auswirkungen auf die fotografischen Eigenschaften werden in J. Inf. Rec. Mats., 1994, Vol. 22, Seiten 183-193 und in Research Disclosure 38957 Teil XI (1996), S. 624 beschrieben.

Farbfotografisches Papier, das in der Regel wesentlich weniger lichtempfindlich ist als ein farbfotografischer Film, weist in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger üblicherweise je eine blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht und eine rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht auf; die Gelbfilterschicht kann entfallen.

Abweichungen von Zahl und Anordnung der lichtempfindlichen Schichten können zur Erzielung bestimmter Ergebnisse vorgenommen werden. Zum Beispiel können alle hochempfindlichen Schichten zu einem Schichtpaket und alle niedrigempfindlichen Schichten zu einem anderen Schichtpaket in einem fotografischen Film zusammengefaßt sein, um die Empfindlichkeit zu steigern (DE-25 30 645).

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörner und Farbkuppler.

Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 38957, Teil IIA (1996), S. 598.

Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektralsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286, in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89 und in Research Disclosure 38957, Teil VA (1996), S. 603.

Fotografische Materialien mit Kameraempfindlichkeit enthalten üblicherweise Silberbromididemulsionen, die gegebenenfalls auch geringe Anteile Silberchlorid enthalten können. Fotografische Kopiermaterialien enthalten entweder Silberchloridbromidemulsionen mit bis 80 mol-% AgBr oder Silberchloridbromidemulsionen mit über 95 mol-% AgCl.

Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288, in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80 und in Research Disclosure 38957, Teil XB (1996), S. 616. Die maximale Absorption der aus den Kupplern und dem Far Rentwickleroxida tionsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 430 bis 460 nm, Purpurkuppler 540 bis 560 nm, Blaugrünkuppler 620 bis 700 nm.

In farbfotografischen Filmen werden zur Verbesserung von Empfindlichkeit, Körnigkeit, Schärfe und Farbtrennung häufig Verbindungen eingesetzt, die bei der Reaktion mit dem Entwickleroxida tionsprodukt Verbindungen freisetzen, die fotografisch wirksam sind, z. B. DIR-Kuppler, die einen Entwicklungsinhibitor abspalten.

Angaben zu solchen Verbindungen, insbesondere Kupplern, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 5 (1995), S. 290, in Research Disclosure 37038, Teil XIV (1995), S. 86 und in Research Disclosure 38957, Teil XC (1996), S. 618.

Die meist hydrophoben Farbkuppler, aber auch andere hydrophobe Bestandteile der Schichten, werden üblicherweise in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert. Diese Lösungen oder Dispersionen werden dann in einer wässrigen Bindemittellösung (üblicherweise Gelatinelösung) emulgiert und liegen nach dem Trocknen der Schichten als feine Tröpfchen (0,05 bis 0,8 µm Durchmesser) in den Schichten vor.

Geeignete hochsiedende organische Lösungsmittel, Methoden zur Einbringung in die Schichten eines fotografischen Materials und weitere Methoden, chemische Verbindungen in fotografische Schichten einzubringen, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 6 (1995), S. 292.

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxida tionsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292, in Research Disclosure 37038, Teil III (1995), S. 84 und in Research Disclosure 38957, Teil XD (1996), S. 621.

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandhalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D<sub>Min</sub>-Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilität sowie zur Verringerung des Farbschlei ers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292, in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84 ff und in Research Disclosure 38957, Teile VI, VIII, IX und X (1996), S. 607 und 610 ff.

Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d. h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.

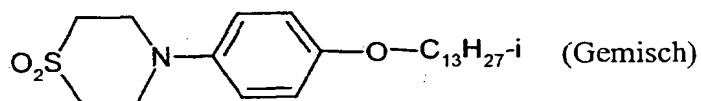
Geeignete Härtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294, in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86 und in Research Disclosure 38957, Teil IIB (1996), S. 599.

Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrensweisen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research

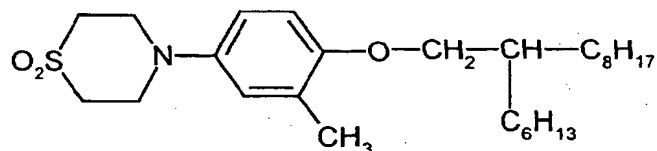
Disclosure 37254, Teil 10 (1995), S. 294, in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff und in Research Disclosure 38957, Teile XVIII, XIX und XX (1996), S. 630 ff zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht.

Beispiele für geeignete Farbstoffstabilisatoren, die auch in den blaugrünpigmenthaltigen Schichten eingesetzt werden können, sind:

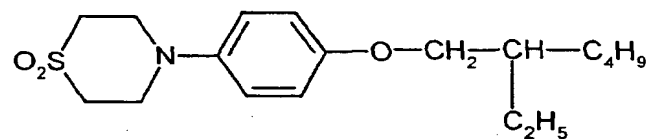
ST-1



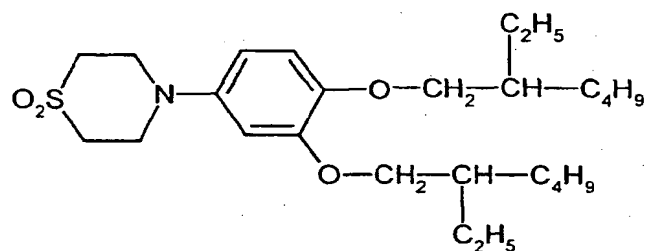
ST-2



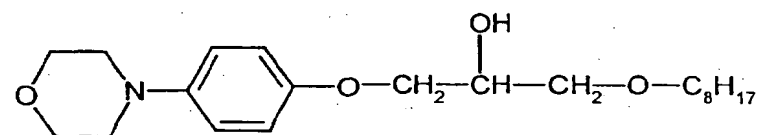
ST-3



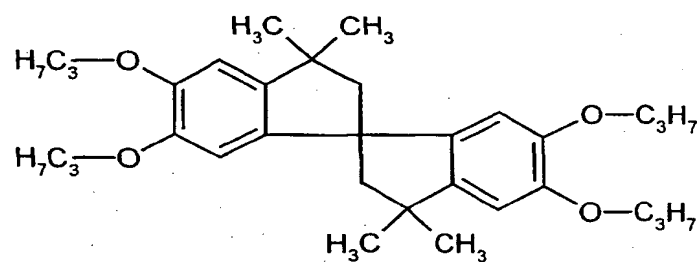
ST-4



ST-5

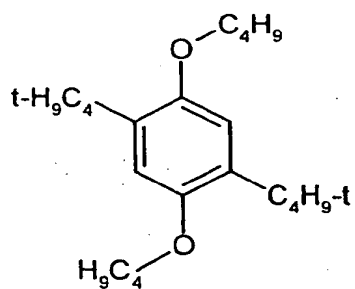


ST-6

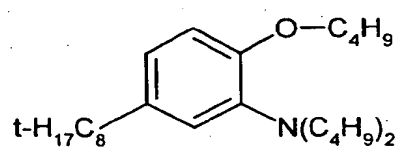




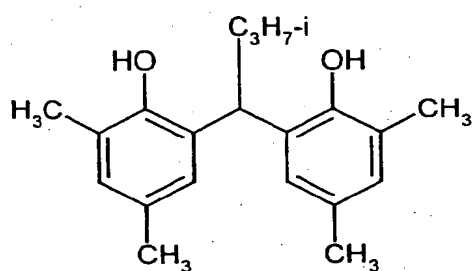
ST-7



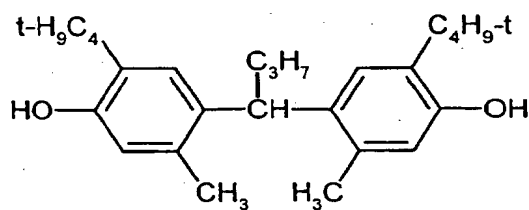
ST-8



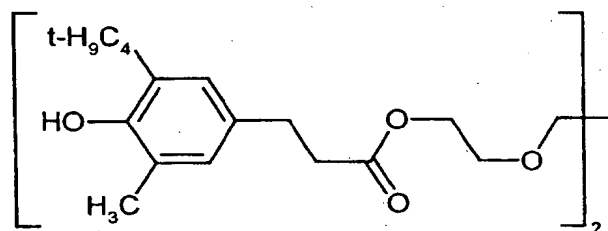
ST-9



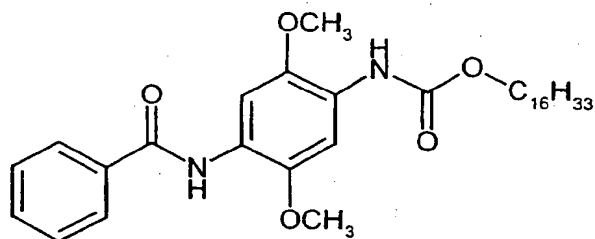
ST-10



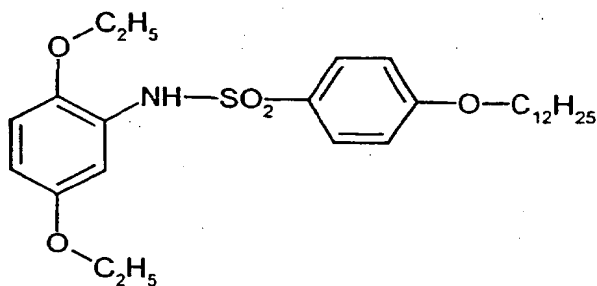
ST-11



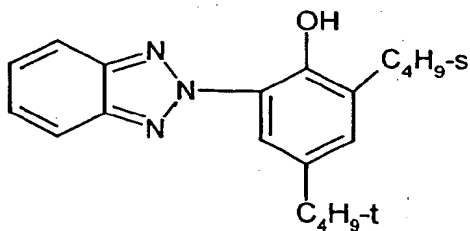
ST-12



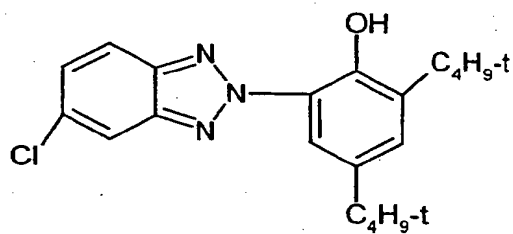
ST-13



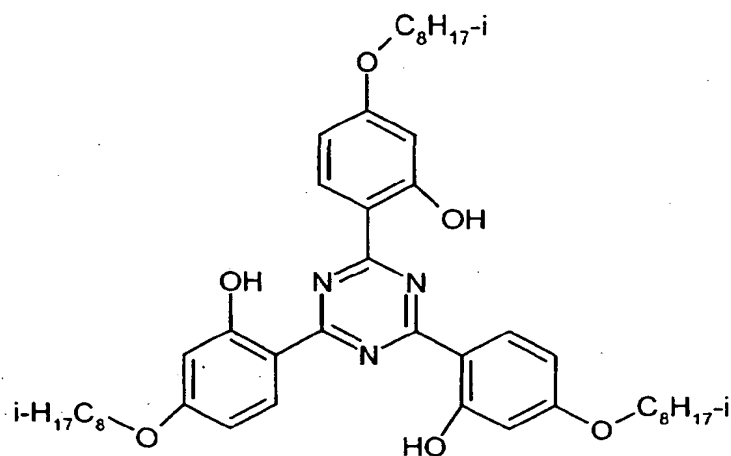
ST-14



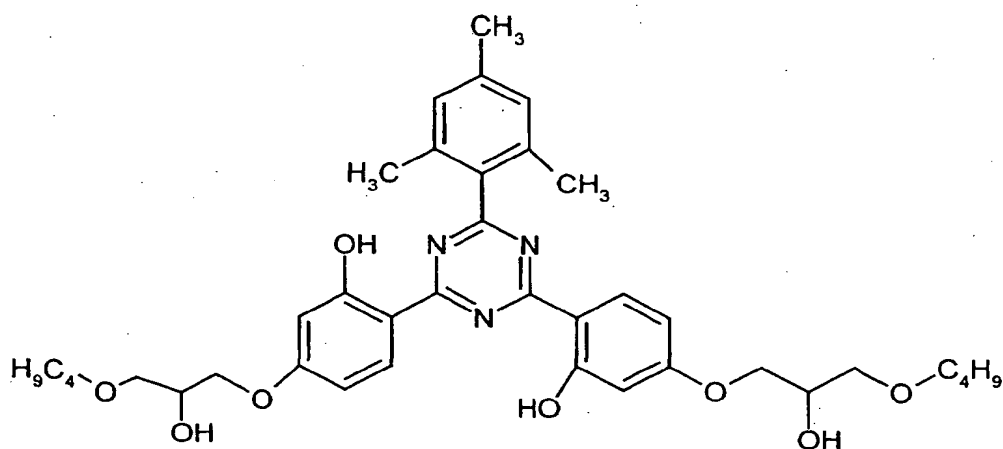
ST-15



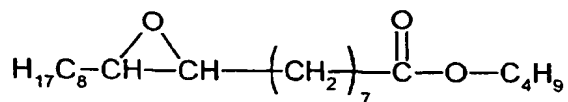
ST-16



ST-17

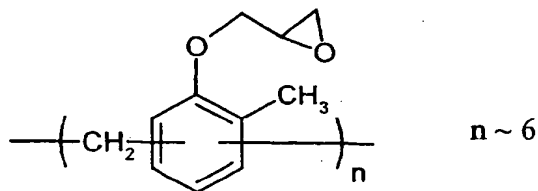


ST-18



ST 19 epoxidiertes Sojabohnenöl.  
Oxiransauerstoffgehalt: 7,0 Gew.-%

ST-20



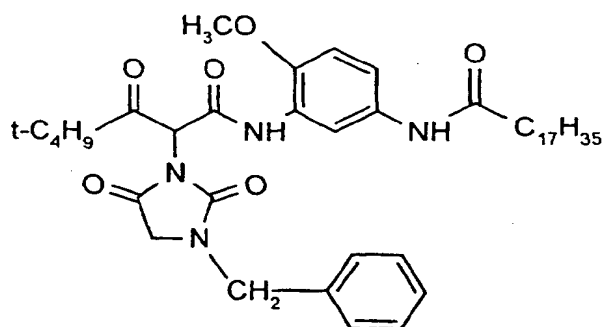
Beispiele

Beispiel 1

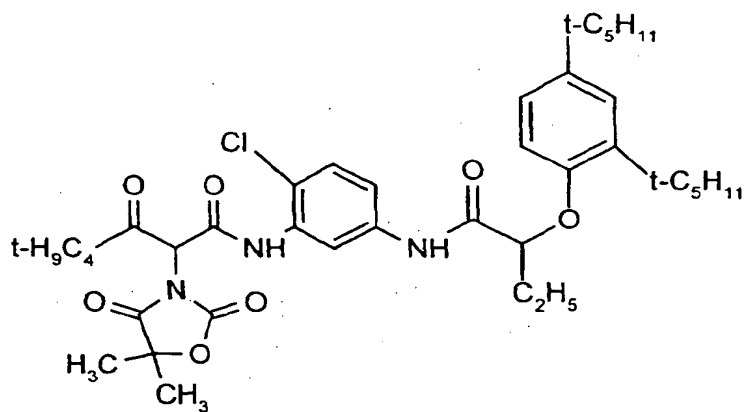
Ein für einen Schnellverarbeitungsprozeß geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m<sup>2</sup>. Für den Silberhalogenid-auftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO<sub>3</sub> angegeben.

- Schicht 1: (Substratschicht)  
 0,10 g Gelatine
- 5 Schicht 2: (blauempfindliche Schicht)  
 blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,75 µm) aus 0,4 g AgNO<sub>3</sub>, spektral sensibilisiert mit 0,6 mg der Verbindung BS-1  
 1,25 g Gelatine  
 0,30 g Gelbkuppler GB-1  
 10 0,15 g Gelbkuppler GB-2  
 0,30 g Trikresylphosphat (TKP)  
 0,10 g Isooctadecanol  
 0,05 g Stabilisator XST-1  
 0,10 g Stabilisator XST-2
- 15 Schicht 3: (Zwischenschicht)  
 0,10 g Gelatine  
 0,06 g EOP-Fänger SC-1  
 0,06 g EOP-Fänger SC-2  
 0,12 g TKP
- 20 Schicht 4: (grünempfindliche Schicht)  
 grünempfindliche Silberhalogenidemulsion 99,5 Mol% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,45 µm) aus 0,2 g AgNO<sub>3</sub>, spektral sensibilisiert mit 0,12 mg der Verbindung GS-1  
 1,10 g Gelatine  
 0,10 g Purpurkuppler PP-1  
 25 0,10 g Purpurkuppler PP-2  
 0,15 g Stabilisator XST-3  
 0,20 g Stabilisator XST-4  
 0,20 g TKP  
 0,20 g Isotetradecanol  
 30 0,20 g Tris(2-ethylhexyl)phosphat
- Schicht 5: (UV-Schutzschicht)  
 1,05 g Gelatine  
 0,20 g UV-Absorber UV-1  
 0,10 g UV-Absorber UV-2  
 35 0,05 g UV-Absorber UV-3  
 0,06 g EOP-Fänger SC-1  
 0,06 g EOP-Fänger SC-2  
 0,15 g TKP  
 0,15 g Tris-(2-ethylhexyl)-phosphat
- 40 Schicht 6: (rotempfindliche Schicht)  
 rottempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,48 µm) aus 0,28 g AgNO<sub>3</sub>, spektral sensibilisiert mit 0,04 mg der Verbindung RS-1 und stabilisiert mit 0,56 mg Stabilisator XST-5  
 1,00 g Gelatine  
 45 0,10 g Blaugrünkuppler BG-1  
 0,30 g Blaugrünkuppler BG-2  
 0,20 g Dibutylphthalat  
 0,20 g TKP  
 0,10 g ST-19
- 50 Schicht 7: (UV-Schutzschicht)  
 1,05 g Gelatine  
 0,10 g UV-Absorber UV-1  
 0,30 g UV-Absorber UV-2  
 0,05 g UV-Absorber UV-3  
 55 0,20 g Tris-(2-ethylhexyl)-phosphat
- Schicht 8: (Schutzschicht)  
 0,90 g Gelatine  
 0,05 g Weißtöner W-1  
 0,07 g Polyvinylpyrrolidon  
 60 1,20 mg Silikonöl  
 2,50 mg Abstandhalter aus Polymethylmethacrylat, mittlere Teilchengröße 0,8 µm  
 0,30 g Soforthärtungsmittel H-1
- In Beispiel 1 werden folgende Verbindungen verwendet:

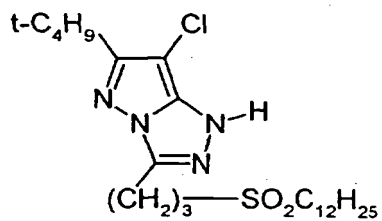
GB-1



GB-2



5 PP-1



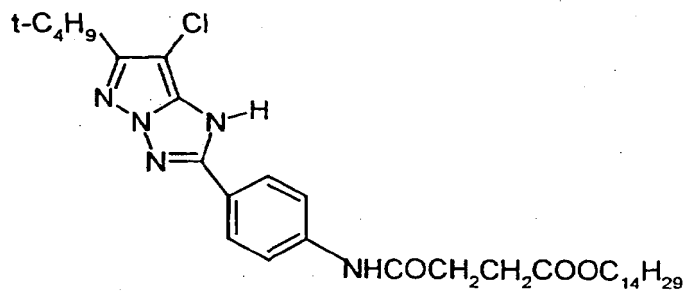
10

15

20

PP-2

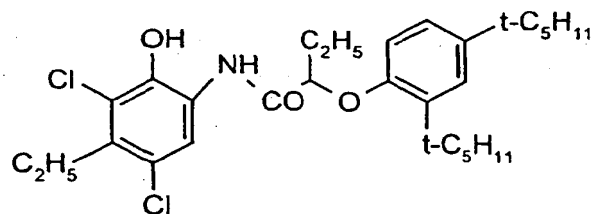
25



30

35

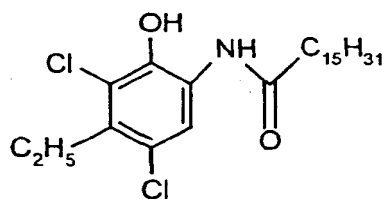
BG-1



40

45

BG-2



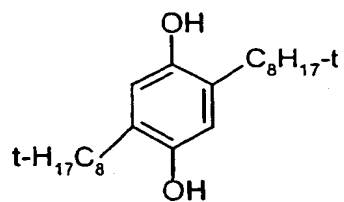
50

55

60

65

SC-1



5.

10

15

20

25

30

35

40

45

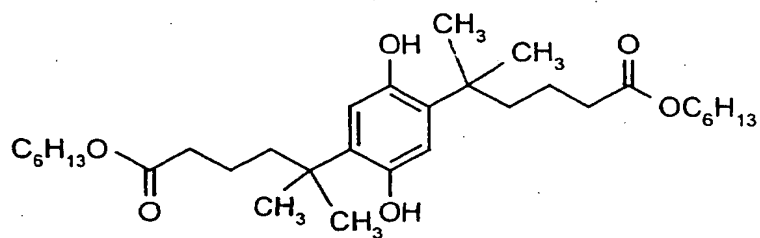
50

55

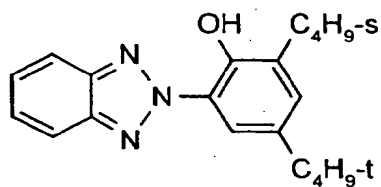
60

65

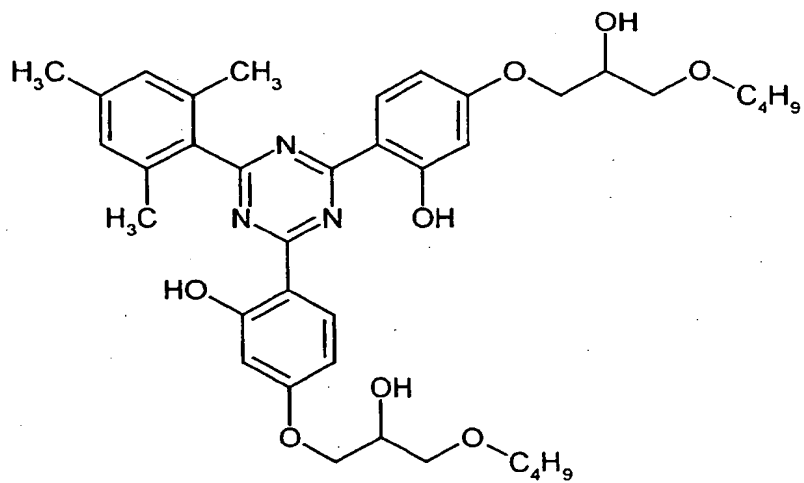
SC-2



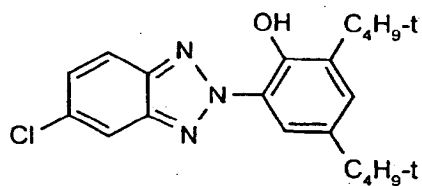
UV-1



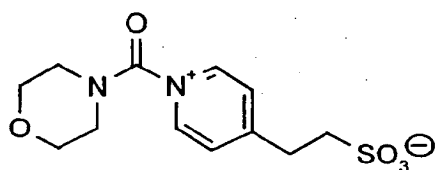
UV-2



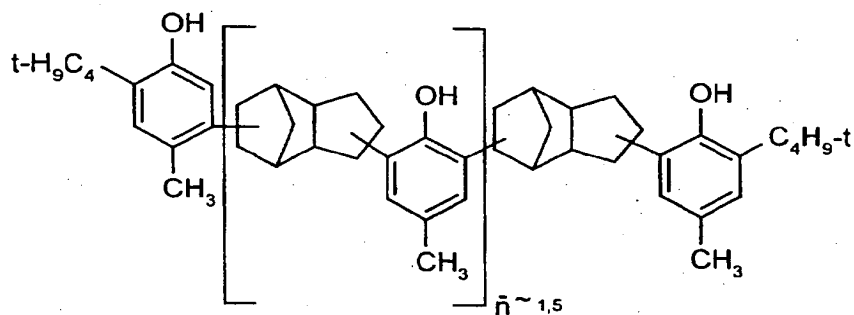
UV-3



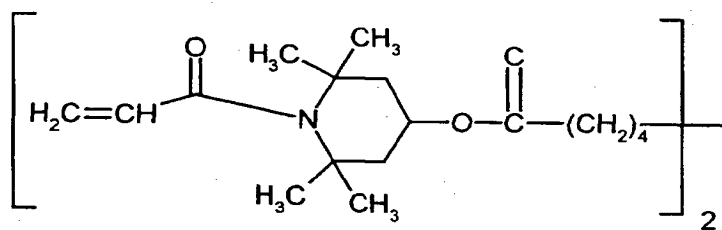
H-1



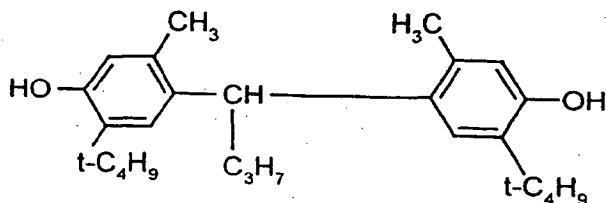
XST-1



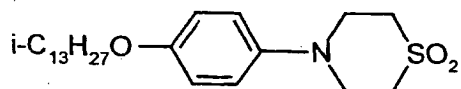
XST-2 1 : 1 Gemisch aus epoxidiertem Sojabohnenölfettsäurebutylester mit einem Oxiransauerstoffgehalt von 6,1 Gew.-% und



XST-3

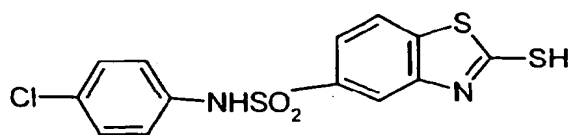


XST-4

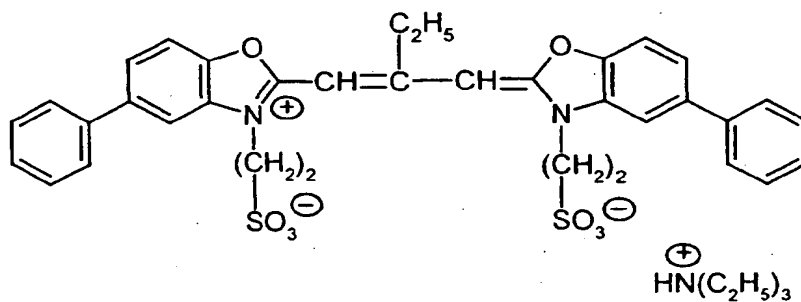




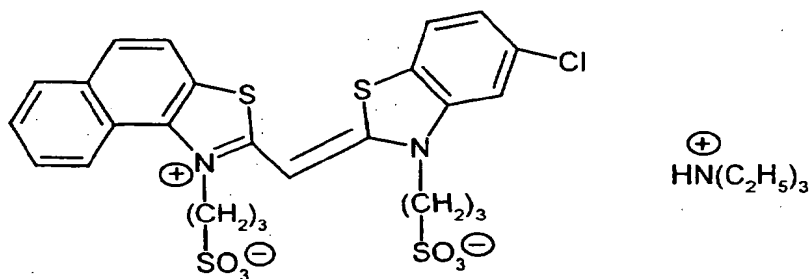
XST-5



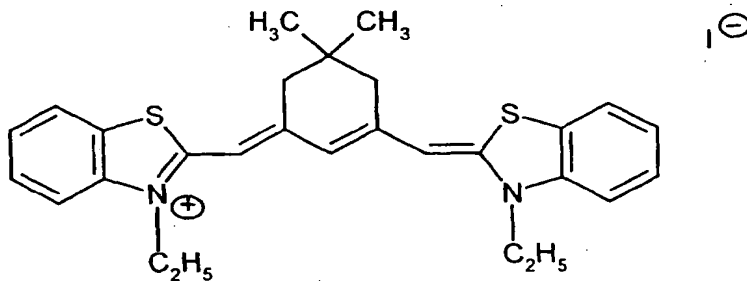
GS-1



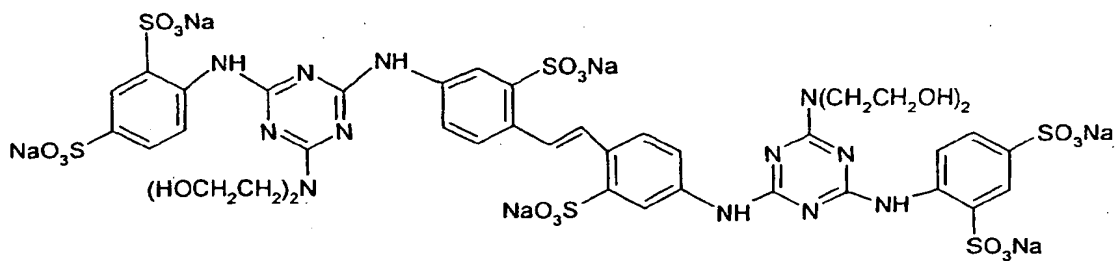
BS-1



RS-1



W-1



Verarbeitung

Proben des Materials werden hinter einem Graukeil durch einen Rotfilter belichtet und wie folgt verarbeitet:

# DE 199 47 787 A 1

a) Farbentwickler - 45 s - 35°C

	Triethanolamin	9,0 g
	N,N-Diethylhydroxylamin	2,0 g
5	Bis(2-sulfoethyl)-hydroxylamin-di-natriumsalz	2,0 g
	Diethylenglykol	0,05 g
	3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methansulfonamidoethyl-anilin-sulfat	5,0 g
	Kaliumsulfid	0,2 g
10	Triethylenglykol	0,05 g
	Kaliumcarbonat	22 g
	Kaliumhydroxid	0,4 g
	Ethylendiamintetraessigsäure-di-Na-Salz	2,2 g
	Kaliumchlorid	2,5 g
15	1,2-Dihydroxybenzol-3,4,6-trisulfonsäuretrinitriumsalz	0,3 g
	auffüllen mit Wasser auf 1000 ml; pH 10,0	

b) Bleichfixierbad - 45 s - 35°C

20	Ammoniumthiosulfat	75 g
	Natriumhydrogensulfid	13,5 g
	Ammoniumacetat	2,0 g
	Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	57 g
25	Ammoniak 25%ig	9,5 g
	auffüllen mit Essig auf 1000 ml; pH 5,5	

c) Wässern - 2 min - 33°C

d) Trocknen

- 30 Anschließend werden die prozentualen Gelb- und Purpur-Nebendichten bei der Blaugründichte  $D_{bg} = 1,0$  bestimmt ( $ND_{gb}$ ,  $ND_{pp}$ ). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Außerdem werden die Proben 42 Tage bei 85°C und 60% rel. Feuchte dunkel gelagert und die prozentualen Dichterückgänge bei der Maximaldichte ( $\Delta D_{max}$ ) ermittelt. Weitere Proben werden mit Licht einer auf Tageslicht normierten Xenonlampe bei 35°C und 85% rel. Feuchte mit  $15 \cdot 10^6 \text{ lux} \cdot \text{h}$  belichtet. Dann wird der Rückgang der Dichte bei  $D = 0,6$  bestimmt [ $\Delta_{0,6}$ ].

35

## Schichtaufbauten 102-110

- Die Schichtaufbauten 102-110 werden hergestellt wie Schichtaufbau 101 mit der Ausnahme, dass in Schicht 6 die Blaugrünkuppler BG-1 und BG-2 mengengleich durch die in Tabelle 1 angegebenen Blaugrünkuppler, Dibutylphthalat und TKP mengengleich durch die in Tabelle 1 angegebenen Ölformier und in Schichten 5 und 3 die EOP-Fänger SC-1 und SC-2 mengengleich durch die in Tabelle 1 angegebenen EOP-Fänger ersetzt werden.

Proben der Schichtaufbauten 102-110 werden wie für Schichtaufbau 101 beschrieben verarbeitet und ausgewertet.

45

50

55

60

65

Tabelle 1 (V: Vergleich, E: erfindungsgemäß)

Schicht- aufbau	Bg-Kuppler	Schicht 6 Ölformer	Schicht 5 EOP-Fänger	Schicht 3 EOP-Fänger	Nebendichte (%) ND <sub>gb</sub> ND <sub>pp</sub>	Dunkelstabilität ΔD <sub>max</sub> (%)	Lichtstabilität ΔD <sub>0,6</sub> (%)
101 (V)	BG-1/BG-2 (1:3)	DBP/TKP (1:1)	SC-1/SC-2 (1:1)	SC-1/SC-2 (1:1)	11,8 28,3	-37	-30
102 (V)	BG-1/BG-2 (1:3)	DBP/TKP (1:1)	I-19	I-19	11,8 28,2	-36	-27
103 (V)	III-1	TKP	SC-1/SC-2 (1:1)	SC-1/SC-2 (1:1)	11,3 26,4	-8	-42
104 (V)	III-3/BG-1 (3:1)	TKP	SC-1/SC-2 (1:1)	SC-1/SC-2 (1:1)	11,4 26,9	-12	-40
105 (E)	III-1	TKP	I-19	I-19	11,3 26,3	-8	-30
106 (E)	III-3/BG-1 (3:1)	TKP	I-2	I-2	11,3 26,8	-12	-27
107 (E)	III-2	Dibutylsebacat/TKP (1:1)	I-20	I-21	11,4 26,6	-9	-31
108 (E)	III-5	Diisononylphthalat/ Tributylcitrat	II-3/II-2 (1:1)	II-3/II-2 (1:1)	11,1 26,1	-8	-29
109 (E)	III-17	TKP	I-19/II-3 (1:1)	I-19/II-3 (1:1)	11,4 26,7	-7	-30
110 (E)	III-18	Tris(2-ethylhexyl)- citrat	I-16	II-7	11,4 26,5	-6	-28

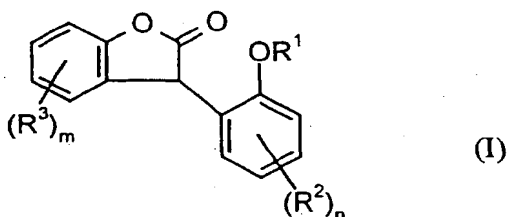
Wie Tabelle 1 zeigt, hat der Einsatz von erfindungsgemäßen EOP-Fängern der Formel (I) bzw. (II) praktisch keinen Einfluß auf Absorptionseigenschaften und Farbstoffstabilität, wenn als Blaugrünkuppler konventionelle 2-Acylamino-phenole (BG-1, BG-2) eingesetzt werden.

Setzt man erfindungsgemäße Blaugrünkuppler der Formel (III) mit den konventionellen EOP-Fängern (SC-1, SC-2)

ein, erhält man zwar wie erwartet verbesserte Absorptionseigenschaften und eine deutlich verbesserte Dunkelstabilität der Farbstoffe, erkaufte dies jedoch mit einer unerwünschten Verschlechterung der Lichtstabilität. Letztere läßt sich durch den Einsatz von EOP-Färgern der Formel (I) bzw. (II) merklich verbessern.

# Patentansprüche

1. Farbphotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und wenigstens einer darauf aufgetragenen lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen Blaugrünkuppler der Formel (III) enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass wenigstens eine Schicht eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II) enthält:



worin

$R^1$  Wasserstoff, Alkyl oder Acyl,

$R^2$ ,  $R^3$  unabhängig voneinander Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl, Halogen,  $OR^4$ ,  $SR^5$ ,  $NR^6R^7$ , Nitro, Cyano,  $SO_2R^8$ ,  $COOR^9$ ,  $COR^{10}$  oder Hetaryl,

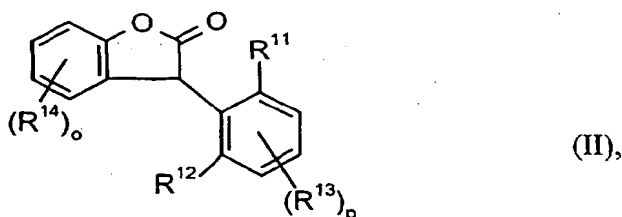
$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^9$  unabhängig voneinander Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl oder Hetaryl,

$R^6$ ,  $R^7$  unabhängig voneinander H,  $R^4$ ,  $COR^{10}$ ,  $COOR^9$ ,  $SO_2R^8$ ,

$R^8$ ,  $R^{10}$  unabhängig voneinander Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl, Hetaryl oder  $NR^6R^7$ ,

$n$ ,  $m$  0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten,

wobei 2 Reste  $R^2$  bzw.  $R^3$  jeweils einen ankondensierten carbo- oder heterocyclischen Ring bedeuten können oder die Verbindung der Formel I über einen der Reste  $R^1$ ,  $R^2$  oder  $R^3$  an eine Polymerkette gebunden ist,



worin

$R^{11}$  und  $R^{12}$  unabhängig voneinander Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen,  $SR^5$ ,  $NR^6R^7$ , Nitro, Cyano,  $SO_2R^8$ ,  $COOR^9$ ,  $COR^{10}$  Hetaryl oder Wasserstoff und

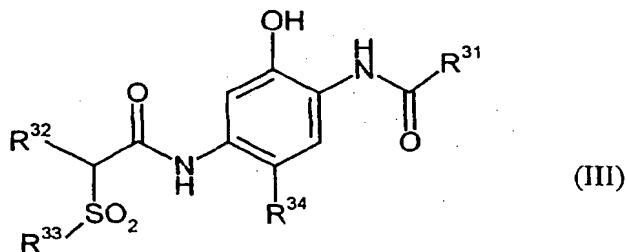
$R^{13}$  und  $R^{14}$  unabhängig voneinander  $OR^{15}$  bedeuten oder die Bedeutung von  $R^{11}$  besitzen,

$R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  und  $R^{10}$  die oben angegebene Bedeutung besitzen,

$R^{15}$  Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

$o$  0, 1, 2, 3 oder 4 und  $p$  0, 1, 2 oder 3 bedeuten,

wobei zwei Reste  $R^{13}$  bzw.  $R^{14}$  jeweils einen ankondensierten carbo- oder heterocyclischen Ring bedeuten können oder die Verbindung der Formel II über einen Rest  $R^{13}$  oder  $R^{14}$  an eine Polymerkette gebunden ist,



worin

$R^{31}$  Alkyl, Aryl,

$R^{32}$  Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl

$R^{33}$  Alkyl, Alkenyl, Aryl, Hetaryl und

$R^{34}$  Wasserstoff, Aryloxy, Alkyloxy, Alkylthio, Arylthio, Halogen, Hetarylthio bedeuten.

2. Farbphotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

$R^1$  Wasserstoff oder Acyl,

$R^2$  und  $R^3$  Alkyl und

$n$  und  $m$  1 oder 2 bedeuten, wobei die Summe der C-Atome in den Alkylresten  $R^2$  und  $R^3 \geq 8$  ist.

3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass jedes  $R^2$  gleich einem  $R^3$  und  $n$  gleich  $m$  sind und einer der Reste  $R^2$  und einer Reste  $R^3$  sich in para-Stellung zum phenolischen Sauerstoff befindet.

4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^{11}$  und  $R^{22}$  Wasserstoff oder Alkyl,  $R^{13}$  und  $R^{14}$  Alkyl bedeuten, wobei die Summe der C-Atome in den Alkylresten  $R^{13}$  und  $R^{14} \geq 8$  ist.

5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^{31}$  und  $R^{33}$  Aryl bedeuten.

6. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formeln I und II in einer Gesamtmenge von 10 bis  $1000 \text{ mg/m}^2$  der betreffenden Schicht eingesetzt werden.

7. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Material wenigstens eine nicht-lichtempfindliche Schicht enthält, die der lichtempfindlichen Schicht mit dem Blaugrünkuppler der Formel III benachbart ist und wenigstens eine Verbindung der Formeln (I) oder (II) enthält.

8. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Blaugrünkuppler der Formel III in einer Menge von 10 bis  $2000 \text{ mg/m}^2$  eingesetzt wird.

- Leerseite -